

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

E.A.P. DE QUÍMICA

**Estudio de catalizadores del sistema NI-CU soportado en
arcilla y alumina en la reacción de hidrogenación del
aceite girasol**

TESIS

para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Luis Alberto Paredes Medina

ASESOR

Thais Cleofé Linares Fuentes

Lima – Perú

2003

..	1
AGRADECIMIENTOS .	3
1. RESUMEN .	5
2. INTRODUCCIÓN .	7
3. OBJETIVOS ..	9
4. FUNDAMENTO TEÓRICO ..	11
4.1. HIDROGENACIÓN DE ACEITES Y GRASAS .	11
4.2. CATALIZADOR ..	12
4.2.1. COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR .	12
4.2.2. TIPOS Y CLASIFICACIÓN .	13
4.3. CATÁLISIS POR METALES ..	14
4.4. NATURALEZA Y COMPOSICIÓN DE SOPORTES ..	14
4.5. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN ..	17
4.6. MECANISMO DE LA HIDROGENACIÓN CATALITICA .	17
4.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ..	20
4.7.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA) .	20
4.7.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X ..	21
5. PARTE EXPERIMENTAL .	25
5.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES ..	25
5.1.1. Material Utilizado ..	25
5.1.2. Preparación de Catalizadores .	26
5.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ..	28
5.2.1. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ..	28
5.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X ..	29
5.3. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD .	29
6. RESULTADOS ..	31
6.1. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ..	31

6.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .	32
6.3. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES .	34
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .	39
8. CONCLUSIONES . .	43
9. RECOMENDACIONES .	45
10. BIBLIOGRAFÍA .	47

DEDICATORIA *Este trabajo esta dedicado a mi tío Walter Paredes Medina, por su apoyo continuo e incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora Mg. Thais Linares Fuentes por su dirección y apoyo constante que han permitido lograr los objetivos que se trazaron para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Alberto Garrido Schaeffer por su gran ayuda y consideración.

ÍNDICE

1. RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina. Los catalizadores fueron preparados al 9.1%W (10% Wmet./Wsop.) de contenido metálico. El método usado en la preparación, fue el de impregnación a partir de las sales de los nitratos respectivos, seguido de un posterior secado y calcinado.

Por absorción atómica se realizó el análisis cuantitativo elemental. La presencia de las fases NiO y CuO se confirmó por DRX. La medición de actividad de los catalizadores se realizó en un reactor discontinuo, a 455 K, 500 r.p.m. y 200 ml/min de hidrogeno durante 2 y 4 horas.

Se observa mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla con una fracción molar teórica de 0.75 con respecto al níquel, en el cual se observa una disminución del índice de yodo del aceite de girasol desde 84.28 hasta 56.95 en un periodo de tiempo de 4 horas. Entre los catalizadores soportados sobre alúmina se observa mayor actividad en el catalizador con una fracción molar de 0.25 con respecto al níquel, en el cual se presenta una disminución del Índice de yodo hasta 64.94 a 4 horas de reacción.

2. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de aceites y grasas es un importante proceso de catálisis heterogénea gas-sólido-líquido en el cual se reduce el grado de insaturación de los triglicéridos naturales con el fin de convertir los aceites líquidos en grasas sólidas de aplicación en la industria de la alimentación, confitería, cosmética, plastificantes, etc. La reacción es exotérmica y la liberación de energía es parcialmente usada en la desorción del producto de reacción de la superficie del catalizador [1,2].

En la actualidad, la hidrogenación de aceites y grasas en la industria de la alimentación se realiza casi exclusivamente con catalizadores de níquel, debido a su bajo costo comparado con otros metales. Las cargas metálicas de los catalizadores comerciales de níquel se sitúan por encima de un 25%, y son en algunos casos más elevadas, incluso de 40-50%, aunque cargas superiores al 25%, no provocan aumento de actividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de aceites.

Cabe destacar los estudios de Coenen [3,4] y Coenen y Linsen [5] referidos principalmente a catalizadores Ni-sílice y Ni-kieselguhr en los cuales se indica la influencia de las variables del proceso: presión, temperatura y concentración del catalizador. Mendioroz y Muñoz [6] estudian la actividad de catalizadores de níquel/kieselguhr preparados por diferentes procedimientos y reducidos a diferentes temperaturas en la hidrogenación de aceite de girasol. Silicatos tales como sepiolita [7] y diatomita [6] se han estudiados para este proceso. Igualmente se han usado aluminosilicatos y en particular montmorillonita y sus derivados pilareados [8]. Se ha publicado artículos en los cuales se hace mención de la influencia del soporte en la

reacción de hidrogenación de aceites vegetales tomando en cuenta la morfología del soporte y los centros activos del catalizador, para lo cual se utilizó silicatos naturales (sepiolita, palygorskita, bentonita y diatomita) [9,10].

El níquel soportado sobre kieselguhr es el más difundido catalizador industrial. Este soporte está constituido principalmente de sílice y tiene características térmicas, químicas, y texturales adecuadas. El uso de otros soportes con propiedades similares o mejores y de origen nacional puede lograr una economía en este tipo de procesos.

El proceso tecnológico de hidrogenación de aceites y grasa es antiguo y las condiciones en que se realiza siguen siendo motivo de investigación [11,12], por una parte, en cuanto al catalizador y, por otra, en cuanto a las condiciones de reacción, en cuanto al catalizador podemos decir que debido a la elevada toxicidad de los catalizadores de níquel, está en auge el estudio de catalizadores monometálicos (platino, paladio, rutenio y rodio), y bimetálicos, con el objetivo de buscar catalizadores alternativos que contengan menor cantidad o nada de níquel.

Muchos artículos han sido publicados sobre la hidrogenación de olefinas, aromáticos y alquinos con catalizadores bimetálicos, en particular con combinación del grupo VIII y el IB. Como resultado general se observa que la interacción del grupo IB con metales del grupo VIII reduce el auto envenenamiento del catalizador durante la reacción y la actividad catalítica decrece con el incremento de la concentración del metal del grupo IB [13].

Una forma de incrementar el rendimiento de la reacción es modificando el catalizador, para lo cual se usa promotores que incrementen la actividad y la selectividad hacia los productos de interés. Así Linares [14] estudia la promoción de metales del grupo VIII con metales del grupo IB observando un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag en la hidrogenación de dextrosa a sorbitol y una disminución en la temperatura de reducción del metal activo (Fe) al promoverlo con plata.

El cobre es 5-10 veces menos activo que el níquel y no permite ser reutilizado tantas veces como el níquel [11].

El presente trabajo estudia el efecto promotor del Cobre sobre el Níquel en catalizadores soportados sobre alúmina y arcilla tipo Bentonita, observando mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla con fracción molar de 0.75 con respecto al níquel.

Trabajos realizados por Garrido [15] para catalizadores de níquel soportados sobre arcilla, TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 muestran mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla.

3. OBJETIVOS

Los objetivos planteados en el presente trabajo, son: sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de catalizadores del sistema Ni-Cu soportados en dos soportes diferentes para la reacción de hidrogenación de los aceites.

Para llevar a cabo los citados objetivos se realizaron los siguientes pasos:

- Síntesis de una serie de catalizadores del sistema Ni-Cu soportados sobre arcilla y α -alúmina, por el método de impregnación.
- Análisis por las siguientes técnicas de caracterización:
 - Difracción de Rayos X.
 - Absorción Atómica.
- Estudio de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del aceite de girasol.

4. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1. HIDROGENACIÓN DE ACEITES Y GRASAS

La industria de aceites y grasas fue una de las primeras en utilizar la hidrogenación catalítica con el objeto de transformar productos líquidos en pastas o sólidos mejorando las cualidades de olor y gusto. Se usan aceites y grasas de origen vegetal (soya, algodón, girasol) y animal (pescado y ballena).

La hidrogenación se efectúa en reactores, donde se mezcla el aceite con el catalizador y se hace burbujear el hidrógeno a una temperatura de 120 a 150 °C. El hidrogeno reacciona en los dobles enlaces y transforma el aceite en un producto menos insaturado. Por ejemplo, se puede mencionar la transformación de linoleína en oleína.



Como catalizador se usa casi exclusivamente el níquel. El paladio y el platino son también excelentes catalizadores para este objeto, pero su precio elevado los hace prohibitivos.

4.2. CATALIZADOR

Es una sustancia que permite a la reacción proceder más velozmente disminuyendo la energía de activación de la etapa determinante. La introducción del catalizador influye solo en la cinética del proceso químico más no en su termodinámica, al permanecer inalterables las condiciones de equilibrio. Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero en la realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso que en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos.

4.2.1. COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

Agente Activo: Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Los ejemplos citados en la tabla 4.1 son casos típicos.

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función Principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Oxidos y Sulfuros Metálicos	Semiconductores	NiO, ZrO, V ₂ O ₅ , CuO, Cr ₂ O ₃	Oxidaciones Reducciones Desulfuración
Oxidos Metálicos	No conductores	Al ₂ O ₃ , SiO ₃	Deshidratación Isomerización
Acidos	No conductores	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ H ₃ PO ₄	Cracking Isomerización Alquilación Polimerización

Tabla 1. Catalizadores Sólidos

Soporte: Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo.

Muchas sustancias se utilizan como soportes. En la tabla 4.2 se indican algunas de las más usadas comercialmente, junto con el rango aproximado de su superficie específica.

Respecto a la acción catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores ella es

mínima o inexistente, como sea señalado. Su participación se reduce a servir de base o esqueleto de la fase activa. Sin embargo, algunos soportes como la gama-alúmina o la sílice-alúmina usados en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.

Sustancia Soporte	Superficie específica (m ² /g)
Carbón activo	500 – 1500
Gel de sílice	200 - 800
Alúminas activadas (γ y η - Al_2O_3)	100 - 500
Sílico- Alúminas (SiO_2 - Al_2O_3)	200 - 500
Arcillas naturales	100 - 200
Kieselguhr	≈ 1
α - alúmina	< 1

Tabla 2. Soportes de uso más Frecuente y sus superficies específicas

Promotores: Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

4.2.2. TIPOS Y CLASIFICACIÓN

En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química gaseosa. Si lo hace en forma positiva recibe el nombre de catalizador y si la alteración es negativa se denomina inhibidor o veneno.

En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son: metales (Pt, Ni, Ag, etc.), óxidos (V_2O_5 , NiO , Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados.

Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, se presenta en la tabla 4.1.

4.3. CATÁLISIS POR METALES

Los metales del grupo VIIIB son los metales más usados en las reacciones de hidrogenación y catálisis heterogénea en general. Metales como el Níquel, Rodio, Platino y Paladio son los metales usados más frecuentemente en reacciones de síntesis. En cambio otros como el Fe son usados para reacciones específicas o como promotores, junto al Cobre y la plata pertenecientes al grupo IB. [13].

4.4. NATURALEZA Y COMPOSICIÓN DE SOPORTES

Teóricamente cualquier material puede ser usado como soporte. Sin embargo, en la práctica los óxidos metálicos son los más difundidos debido a su alta estabilidad térmica y química de estos materiales y la simplicidad para prepararlos con una alta área superficial.

La superficie de los óxidos metálicos está formada fundamentalmente de átomos de oxígeno, grupos hidroxilos y en menor proporción de átomos metálicos expuestos. Las propiedades químicas de los óxidos metálicos son fuertemente afectadas por la cantidad de localización de carga. Los aniones de oxígeno se comportan como bases de Lewis, los cationes metálicos se comportan como ácidos de Lewis y los grupos hidroxilos actúan como anfóteros. La fuerza y la concentración superficial de los centros ácidos y básicos depende principalmente de la naturaleza del enlace M-O. Los óxidos de naturaleza ácida tienen por lo general un enlace covalente mientras que los óxidos básicos tienen un enlace iónico [16].

Debido a la heterogeneidad espacial de las superficies de los óxidos, la fuerza de los sitios ácidos y básicos en tales superficies es acentuadamente dependiente del ambiente local del sitio y por lo tanto, es posible la coexistencia de zonas ácidas y básicas, como ejemplo en el caso de la alúmina.

Alumina: La alúmina se obtiene por precipitación de una sal de aluminio en solución, por ejemplo acidulando un aluminato. La estructura y composición de la alúmina resultante depende de la temperatura, presión, el pH de la precipitación, del tiempo y de la temperatura de envejecimiento del precipitado, como asimismo de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada.

La fig. 4.1 muestra que para una temperatura de calcinación menor de 573 K, la fuerza ácida y la concentración de Al_2O_3 son bajas. En tanto que la temperatura crece hasta 773K, la acidez crece debido a la formación de un número creciente de sitios ácidos de Bronsted (17).

Un crecimiento ulterior de la temperatura ocasiona un decaimiento en la concentración de los sitios ácidos de Bronsted como una consecuencia de la

deshidratación. A temperaturas mayores de 873 K, un crecimiento en la acidez es el resultado de una progresiva formación de sitios ácidos de Lewis, producto de la exposición de una creciente proporción de cationes Al^{3+} . Finalmente, la disminución de la acidez a temperaturas de calcinación mayores de 1073 K puede ser atribuida al colapso en el área superficial.

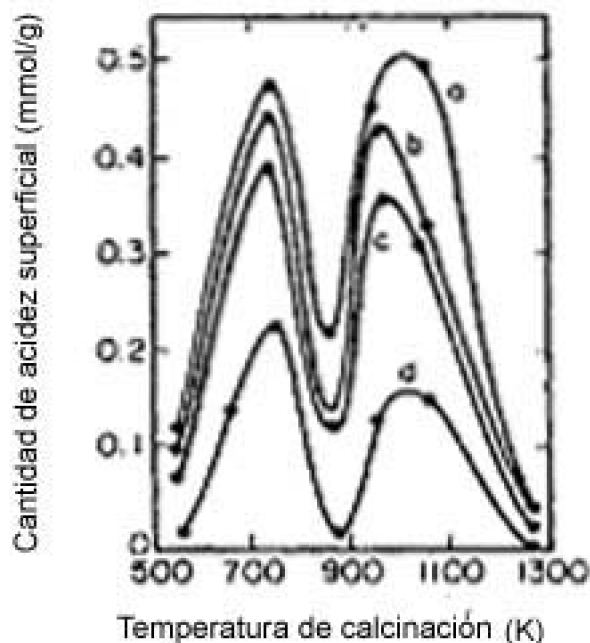
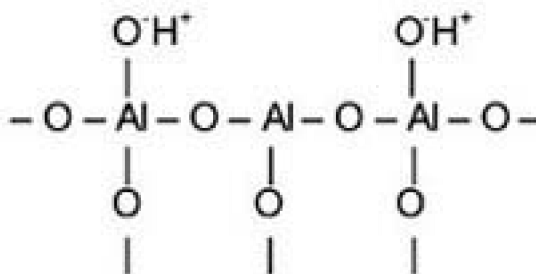


Figura 1. Dependencia de la cantidad de acidez superficial de alúmina de la temperatura de calcinación para los siguientes valores de H_o : a, $H_o < +3,3$; b, $H_o < +1,5$; c, $H_o < -3,0$; d, $H_o < 5,6$

La nomenclatura corriente usada en la alúmina ($-\text{Al}_2\text{O}_3$, $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc.). no siempre refleja la verdadera composición estructural, ella debería escribirse $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en donde x representa un numero variable de moléculas de agua incorporadas a la estructura, según las condiciones de preparación y tratamiento previo de dichos óxidos.

En forma muy simplificada, las formas de acidez Lewis y Bronsted se representan en el siguiente esquema referido a la alúmina:

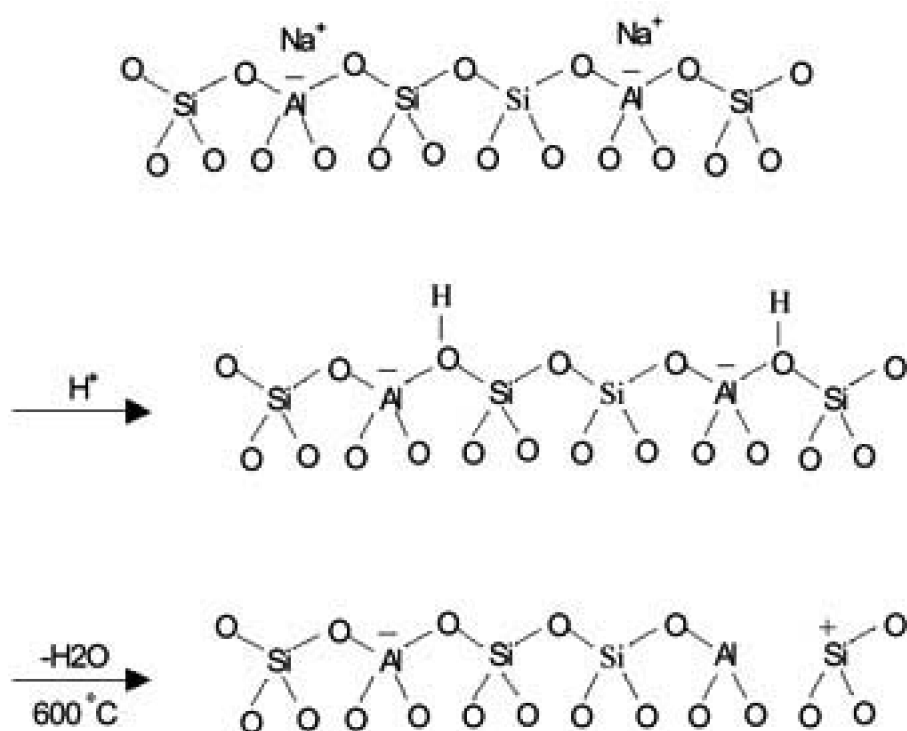


Las $-\text{Al}_2\text{O}_3$ y $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los productos de mayor interés en catálisis por sus

propiedades ácidas y altamente específicas. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma a una temperatura de calcinación mayor de 1373 K y es de interés en catálisis como soporte, esta completamente deshidratada.

Por lo expuesto, las propiedades ácido – base de Bronsted y de Lewis de un soporte pueden modificarse variando la temperatura. Además existen otras formas que alteran las propiedades superficiales de los soportes, como por ejemplo, introduciendo un segundo metal dentro del óxido o por sustitución de los OH^- superficiales por grupos más electrofilicos tales como Cl, F, etc. Un ejemplo típico de la influencia de la composición mixta de un óxido en las propiedades ácido-base es la silico-alúmina, por ejemplo tenemos a las zeolitas y arcillas tipo bentonita.

Zeolitas: Se comportan como catalizadores ácidos [18]. La acidez es del tipo de Bronsted cuando los iones hidrogeno se intercambian por cationes móviles (como Na^+) mediante lavado con ácido. Si se calienta la zeolita, se puede eliminar el agua de los sitios de Bronsted dejando átomos de aluminio coordinados solamente con tres átomos de oxígeno. Estos actúan como ácidos de Lewis. Los sitios catalíticos se encuentran a alta densidad y tienen actividad uniforme (en oposición con los sólidos amorfos) por la naturaleza microcristalina de las zeolitas



Arcilla: Las arcillas son sedimentos de cristales muy fino, constituidos principalmente por filosilicatos hidratados de aluminio eventualmente con impurezas de otros minerales, como por ejemplo de cuarzo o limonita. Las arcillas son plásticas cuando son mojadas reteniendo su forma cuando se secan. Se les clasifica de acuerdo con los minerales de los filosilicatos predominantes que les confieren las propiedades muy importantes para su uso industrial. Los minerales filosilicatos de las arcillas se dividen en esmectitas o montmorillonitas, caolinitas e ilitas.

La bentonita es el nombre comercial de la arcilla formada principalmente por filosilicatos de la familia de montmorillonitas (esmeclitas). Las montmorillonitas son arcillas que en su red cristalina pueden captar iones de otros metales que aluminio como sodio, calcio, magnesio y eventualmente hierro. La montmorillonita sin estos iones tiene la fórmula $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ y constituye el componente principal de la bentonita que es un producto comercial.

El gran poder de absorción de las bentonitas se aprovecha para limpieza de líquidos y catalizadores en la industria del petróleo.

4.5. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

La incorporación de hidrógeno a otros elementos o moléculas da lugar a una variedad de procesos como los de las industrias de aceites y grasas, amoníaco, petróleo, petroquímica, carboquímica y otras.

En una molécula compleja, la hidrogenación puede realizarse en uno o más de los grupos funcionales potencialmente hidrogenables, lo que daría origen a una gran variedad de productos.

Estos grupos potencialmente hidrogenables muestran un grado aparente de facilidad de hidrogenación con catalizadores (tabla 4.3.) .


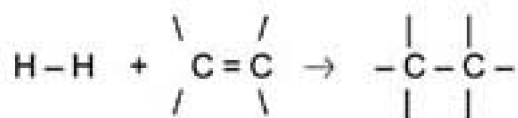
Grupo	Producto	Catalizador
$-\text{C}=\text{C}-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	Pd
$>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$	$\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}$	Pd
$>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}$	Pd
$-\text{NO}_2$	$-\text{NH}_2$	Pd, Pt, Rh
$>\text{C}=\text{C}<$	$>\text{CH}-\text{CH}<$	Pd, Ni
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	Ni
$>\text{C}=\text{O}$	$>\text{CH}-\text{OH}$	Pt, Rh, Ru
Aromáticos		Rh

Tabla 3. Hidrogenación de Grupos Funcionales

4.6. MECANISMO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA

El objetivo general del catalizador es proporcionar un mecanismo tal que permita romper o debilitar los enlaces para formar otros. Esto es generalmente acompañado con la formación de sustancias intermediarias superficiales, las cuales reaccionan para formar los productos. Un ejemplo simple para ilustrar el mecanismo catalítico es la adición del H_2 a un alqueno para formar alcanos que se representa de la siguiente forma:



La reacción, tal como se observa debe incluir el rompimiento del enlace σ de la molécula H-H y del enlace π de $C \equiv C$ seguido de la formación de dos enlaces σ , C-H. Este proceso es exotérmico y luego se necesitaría energía para el rompimiento de enlaces. Una forma, para proporcionar esta ruptura antes de formar los enlaces es usando un catalizador. El mecanismo de la reacción catalítica fue propuesto por Horiuti y Polanyi en 1934 para la hidrogenación de dobles enlaces [19] cuyo esquema se muestra en la fig. 4.2.

Según la fig. 4.2, el signo * indica la adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador. Como se observa en el paso 1 el enlace σ de H-H se rompe y es reemplazado por dos enlaces, más reactivos M-H. El enlace π del alqueno es debilitado por la adsorción en el paso 2. En el paso 3, un átomo de hidrógeno activado reacciona con la molécula de alqueno adsorbido para producir una molécula en estado "medio hidrogenado", una fase intermediaria, que luego reacciona con otro átomo de hidrógeno activado para formar alcano. Este mecanismo es ampliamente aceptado, pero no describe la naturaleza de las especies adsorbidas y su interacción. La adsorción es la etapa inicial de todo proceso catalítico en régimen heterogéneo. Por eso, es importante estudiar con mayor detalle la adsorción superficial y sus implicancias.

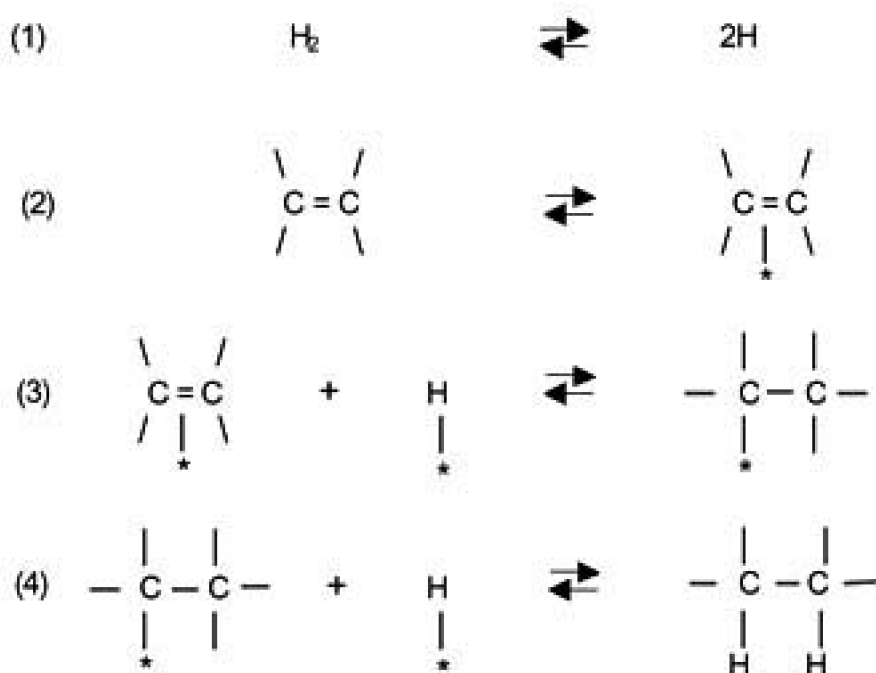


Figura 2. Mecanismo Horiuty- Polanyi para la hidrogenación de enlaces etilénicos

La adsorción es un fenómeno superficial y energéticamente favorable al formar especies superficiales activas, que son las sustancias participantes en el proceso catalítico. Para ello, la reacción debe tener la energía suficiente para romper los enlaces iniciales (reacción endotérmica). Esta energía puede provenir de la formación exotérmica del enlace. La ruptura del enlace π del alqueno sigue el mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson [20] a través de la formación de un complejo del alqueno con un metal de transición, tal como muestra la fig. 4.3,a.

Según este modelo, los electrones π del alqueno son donados a un orbital vacío del átomo metálico sobre la superficie del catalizador. Al mismo tiempo ocurre una retrodonación del enlace desde los orbitales d llenos sobre el catalizador, hacia los orbitales π^* del alqueno. Tanto la donación de los electrones del enlace π y el aumento de la densidad electrónica de los orbitales antienlace π^* sirve para debilitar el enlace π del alqueno.

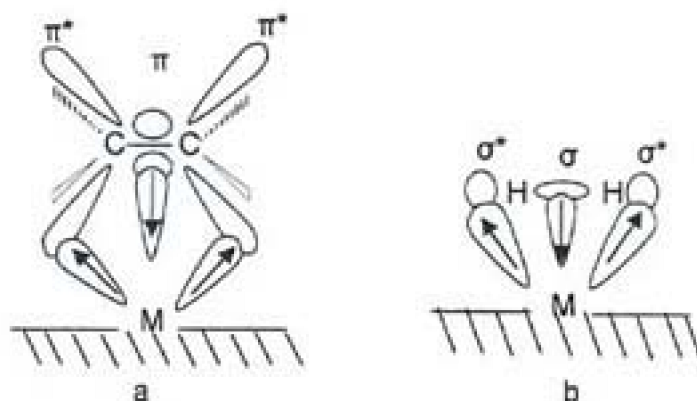


Figura 3, a y b. Mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson de ruptura $C=C$ y $H-H$

Análogamente, la adsorción de hidrógeno ocurre por el mismo mecanismo (fig. 4.3,b), con la diferencia de que ocurre una donación del electrón de enlace σ a los orbitales vacíos del metal superficial del catalizador y la correspondiente retrodonación de enlace a los orbitales σ^* . Esto produce una ruptura del enlace $H-H$ y la formación de una especie dihidruro sobre la superficie del catalizador. En el caso del hidrógeno, se dice que la adsorción es disociativa, mientras que la adsorción del alqueno es asociativa ya que el intermediario adsorbido permanece inalterable. Es necesario aclarar que la energía de adsorción debe ser la suficiente para luego conducir las sustancias a la reacción catalítica. Si la energía de adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas puede ser pequeña para sostener la reacción y si es muy grande los intermediarios superficiales no pueden abandonar la superficie y el catalizador se contamina en el transcurso de la reacción. Por ejemplo, la hidrogenación del etileno ocurre en la mayor parte de metales de transición con excepción del Ti, V, Cr, Mo, ó W donde la adsorción del sustrato es muy fuerte. En el caso del H_2 , en metales como Mn, Au, ó Ag la adsorción del hidrógeno es demasiado débil y no puede formarse las especies intermediarias.

4.7. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El éxito de la investigación en el campo del desarrollo de catalizadores y Adsorbentes depende en gran medida de la capacidad disponible para realizar la caracterización profunda de estos materiales y de las materias primas usadas en su elaboración.

4.7.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

La emisión de radiación característica de cada elemento y la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento, forman la base de la absorción atómica de llama.

4.7.1.1. Absorción de Radiación Electromagnética

Una sustancia absorbe radiación electromagnética sólo cuando la energía de dicha radiación corresponde a la energía necesaria para ocasionar algún cambio químico en la molécula. Estos cambios pueden ser electrónicos (cambio en la energía de los electrones distribuidos alrededor de los átomos de la molécula), vibracionales (cambios en la separación promedio de los núcleos de dos o más átomos), y rotacionales (rotación de un dipolo químico).

Se necesita una energía más alta para que se efectúen transiciones electrónicas (cambios) que la que se necesitan para que se efectúen transiciones rotacionales o vibracionales. Por lo tanto, las transiciones electrónicas son ocasionadas por acción de la luz visible y ultravioleta; en tanto que los cambios rotacionales y vibracionales son ocasionados por absorción de luz infrarroja o de mayor longitud

Ley de Beer: Esta ley establece que la cantidad de luz o energía absorbida por una solución es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. Cuya relación matemática de la ley es la siguiente:

$$A = abc$$

Donde: a = absorptividad, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una longitud de onda específica.

b = espesor de la celda.

c = concentración de la muestra.

En sentido estricto la ley de Beer es aplicable únicamente a energía radiante monocromática.

4.7.1.2. Fundamento del Análisis por Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica, se basa en hacer pasar por la llama la radiación

de una fuente externa de luz, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado.

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector.

La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

4.7.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los cristales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidades características. Cuando el haz de rayos X choca contra tal distribución tridimensional hace que los electrones que encuentra en su trayectoria vibren con una frecuencia de la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actuando como fuente de nuevos frentes de onda emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente, pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión cooperativo que recibe el nombre de difracción.

4.7.2.1. Ecuación de Bragg

W. L. Bragg, trabajando sobre difracción de rayos X en Inglaterra observó que aunque los rayos X eran verdaderamente difractados por los cristales, actuaban de tal manera como si se reflejaran en los planos del cristal. Sin embargo, de manera distinta a la luz ordinaria, los rayos X no son reflejados de manera continua por un plano cristalino dado. Usando una longitud de onda, λ , Bragg demostró (fig. 4.4) que se produce una reflexión en una familia dada de planos paralelos solo en ciertas condiciones. Estas condiciones deben de satisfacer la ecuación $n\lambda = 2d\sin\theta$ donde n es un número entero (1,2,...,n), λ la longitud de onda, d la distancia entre los planos paralelos sucesivos y θ el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado. Esta ecuación, conocida como la ley de Bragg, expresa de manera mucho más simple las condiciones simultáneas de las tres ecuaciones de Laue.

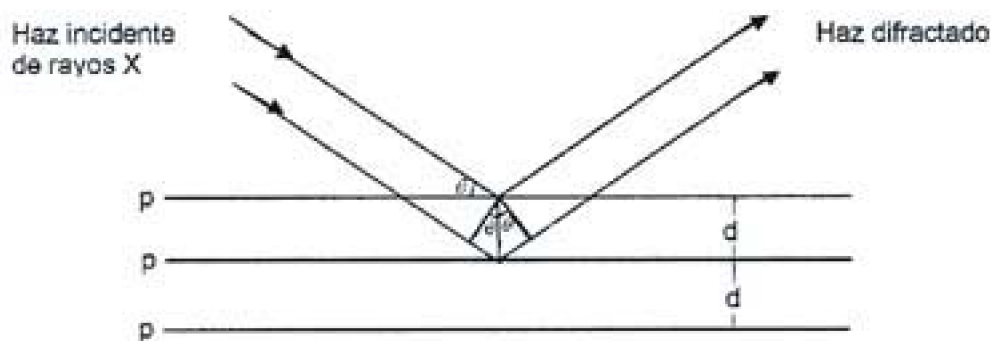


Figura 4. Representación geométrica de la derivación de la ecuación de Bragg

4.7.2.2. Método de Polvo

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible. Para asegurar la orientación totalmente al azar de estas pequeñas partículas con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se produce simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su característico espaciado d , existen muchas partículas cuya orientación es tal que hacen el ángulo apropiado θ con el rayo incidente de tal manera que se satisface la ley de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$.

Una vez que se ha determinado el ángulo θ de una línea dada en la fotografía de polvo, se puede calcular el espaciado correspondiente a la familia de planos que ha dado lugar a la reflexión empleando la ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$. Puesto que en general es imposible decir el orden de una reflexión dada, n toma el valor de 1, y d se determina en cada caso como si la línea fuera una reflexión de primer orden.

El método de polvo encuentra su aplicación principal en Mineralogía como una técnica de identificación. Se puede usar en este caso sin conocimiento de la estructura o simetría del cristal. Cada sustancia cristalina da lugar a su propio diagrama de polvo, que, al depender de la estructura interna, es característico de la sustancia dada. Se dice a menudo, que el diagrama de polvo constituye la "huella dactilar" del mineral, porque difiere del diagrama de cualquier otro mineral. De esta manera, si se sospecha que un mineral desconocido es el mismo que otro conocido, se obtiene un diagrama de cada sustancia. Si las fotografías se corresponden línea a línea, los dos minerales son idénticos. Muchas organizaciones mantienen ficheros de fotografías estándar de minerales conocidos y por comparación se identifican los minerales si se tiene alguna indicación de su probable naturaleza.

Sin embargo, con frecuencia se está completamente perdido en cuanto a la identidad del mineral y una comparación sistemática con los miles de fotografías del fichero sería muy larga. Cuando esto sucede, el investigador se dirige a las fichas de datos de difracción de rayos X preparadas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (fig. 4.5). En estas fichas se registran los espaciados interplanarios de miles de

sustancias cristalinas. Para poder usar estas fichas el investigador debe calcular los espaciados interplanarios de las líneas más intensas en el diagrama de polvo de su sustancia problema y estimar la intensidad relativa de las líneas en la escala en el que la más fuerte se considera 100. Se busca entonces una serie idéntica en las fichas JCPDS, que han sido previamente clasificadas en orden decreciente de d de las líneas más intensas. Puesto que muchas sustancias tienen líneas intensas con la misma d y muchos factores pueden alterar la intensidad relativa de las líneas en el diagrama de polvo, todas estas sustancias llevan referencias, la segunda y terceras líneas más intensas. Cuando el sospechoso ha sido seleccionado del fichero, la comparación con líneas débiles, que también se hallan en las fichas JCPDS permite identificar rápidamente la sustancia en la mayor parte de los casos. De esta forma una sustancia desconocida puede ser identificada rápidamente por medio de un análisis aplicado a un pequeño volumen de la muestra.

5-0490 MINOR CORRECTION									
d	3.74	4.24	4.82	4.25	SiO ₂				
I/I_1	100	35	17	35	SILICON DIOXIDE				
Rad. CuK α_1	λ 1.5405		Filter Ni		d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1
DL	Cut off		Coll.		4.26	35	100	1.228	2
I/I, G.C. DIFFRACTOMETER			d corr. abs.		3.243	100	101	1.1997	5
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. III, 1953					3.468	13	110	1.1973	2
Syl. Hexagonal	S.G. D _{6h} - P6 ₃ /2		a = 3.565 Å		2.782	12	102	1.1838	4
	c = 5.905 Å		Z = 3		2.437	6	111	1.1808	4
Ref. IBID.					2.128	9	200	1.1330	2
Syl. Hexagonal	S.G. D _{6h} - P6 ₃ /2		a = 3.565 Å		1.980	6	101	1.1408	<1
	c = 5.905 Å		Z = 3		1.817	17	112	1.1144	<1
Ref. IBID.					1.801	<1	003	1.0814	4
Syl. Hexagonal	S.G. D _{6h} - P6 ₃ /2		a = 3.565 Å		1.672	7	102	1.0634	1
	c = 5.905 Å		Z = 3		1.659	3	103	1.0477	2
Ref. IBID.					1.608	<1	210	1.0437	2
Syl. Hexagonal	S.G. D _{6h} - P6 ₃ /2		a = 3.565 Å		1.541	15	211	1.0344	2
	c = 5.905 Å		Z = 3		1.453	3	113	1.0149	2
Ref. IBID.					1.418	<1	300	0.9894	2
Syl. Hexagonal	S.G. D _{6h} - P6 ₃ /2		a = 3.565 Å		1.382	7	212	.9872	2
	c = 5.905 Å		Z = 3		1.375	11	303	.9781	<1
Ref. IBID.					1.372	9	301	.9762	1
Syl. Hexagonal	S.G. D _{6h} - P6 ₃ /2		a = 3.565 Å		1.368	3	104	.9607	2
	c = 5.905 Å		Z = 3		1.256	4	302	.9285	<1

Figura 5. Ficha JCPDS del cuarzo. Se dan los espaciados d , sus índices e intensidades relativas. En la parte superior de la misma se dan las tres rayas más intensas y sus intensidades relativas.

DIFRACTÓMETRO DE POLVO DE RAYOS X

En los últimos años la utilidad del método de polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del **difractómetro de polvo de rayos X**. Este poderoso instrumento de investigación utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, como se hace en el método de polvo fotográfico.

Si la muestra ha sido preparada de forma adecuada, habrá millares de partículas pequeñísimas en el porta en todas las orientaciones. Como ocurre en el método de polvo, todas las reflexiones posibles ocurren al mismo tiempo. Pero, en vez de registrarlas todas

al mismo tiempo en una película, el detector de rayos X mantiene la relación geométrica apropiada para recibir separadamente cada máximo de difracción.

El papel sobre el cual se registra está dividido en décimas de pulgada y se mueve a velocidad constante, generalmente 1.27 cm. por minuto. Con esta velocidad de papel y una velocidad de barrido del tubo contador de 1° por minuto, 1.27 cm en el papel equivale a 2° de 1° . Las posiciones de los picos en el papel pueden leerse directamente y los espaciados de los planos atómicos que los han originado pueden ser determinados mediante la ecuación $n\lambda = 2d\sin\theta$.

Aun cuando el difractómetro suministra datos similares a los que se obtienen por el método de polvo clásico, tiene ventajas claras. El método de polvo requiere varias horas de exposición más el tiempo necesario de revelado, fijado, lavado y secado de la película; un registro por difractómetro puede hacerse en una hora. Con frecuencia es difícil estimar la intensidad de las líneas en una fotografía de polvo, mientras que la altura del pico en una carta difractométrica puede ser determinada gráficamente con gran exactitud. El diagrama fotográfico debe ser medido con exactitud para obtener valores 2θ , mientras que se leen directamente en el registro difractométrico. La figura 4.6. compara un registro difractométrico con una fotografía de polvo cristalino del mismo mineral.

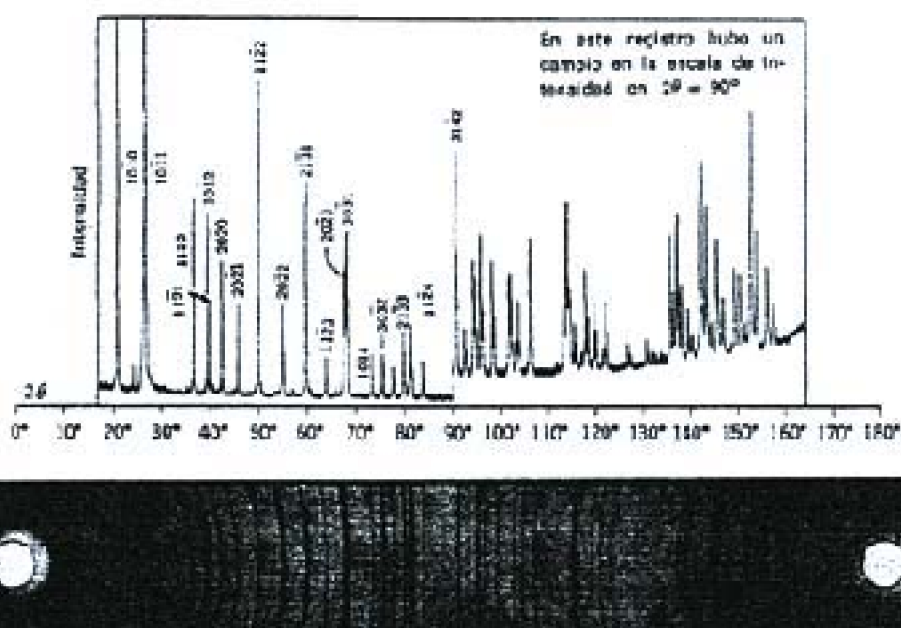


Figura 6. Comparación entre el registro del difractómetro y un diagrama de polvo de cuarzo. En el registro del difractómetro se indican los índices de los planos de cristal que originan las diversas reflexiones.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. SINTESIS DE CATALIZADORES

La preparación de catalizadores constituye el saber-como de todo proceso catalítico, pues gran parte de sus propiedades depende de las condiciones experimentales de su obtención. La síntesis del catalizador representa el secreto del diseño catalítico.

El problema que se plantea en la preparación de catalizadores es encontrar un método que permita dispersar la fase activa metálica con la mayor extensión posible sobre la superficie del soporte para tener mayor cantidad de sitios activos y por lo tanto, una mayor eficiencia del catalizador.

En el presente trabajo, se preparó por el método de impregnación catalizadores Ni-Cu, con diferente contenido de uno y otro metal, soportados en arcilla y γ - Al_2O_3 , con un porcentaje teórico de 10% en peso de carga metálica (metal / soporte).

5.1.1. Material Utilizado

En la síntesis de los catalizadores se utilizaron los siguientes materiales:

- Nitrato de Níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureza 99% de Riedel-Haen.

- Nitrato de Cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pureza 99% de Riedel-Haen.
- Agua desionizada (Planta piloto, FQIQ, U.N.M.S.M.).
- Alúmina, γ - Al_2O_3 ; pureza 99% de Aldrich.
- Bentonita Cálcica Mortmorillonita: $(\text{OH})_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Origen: Mina Mercedes, Huancayo, Junín.
- Humedad: 24.14 %
- Composición:

Fe_2O_3	3.731	SiO_2	60.769
Al_2O_3	15.373	$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$	0.843
CaO	8.093	H_2O	8.531

5.1.2. Preparación de Catalizadores

Se preparó por el método de impregnación 10 catalizadores del sistema Ni-Cu, soportados en arcilla y γ - Al_2O_3 , con un porcentaje teórico de 10% en peso de carga metálica (metal/soporte). La preparación de los catalizadores se realizó utilizando soluciones de nitrato de cobre y nitrato de níquel en cantidades adecuadas para lograr las fracciones molares entre 0 – 1 con respecto al níquel (tablas 5.1 y 5.2).

Los catalizadores se prepararon por impregnaciones sucesivas de nitrato de cobre y nitrato de níquel sobre los soportes (arcilla y alúmina). La impregnación de nitrato de cobre se realizó a una temperatura de 343 K, secando luego a 373 K durante una 1 hora; posteriormente se impregnó el nitrato de Níquel a 343 K. El producto obtenido se seca a 373 K durante 2 horas y se calcina a 723 K durante 4 horas obteniendo los catalizadores NiO-CuO soportados.

Catalizador (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	Fracción Molar	Peso (g) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Peso(g) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
1	1.00	2.4773	0.0000
2	0.75	1.8203	0.5041
3	0.50	1.1895	0.9882
4	0.25	0.5832	1.4535
5	0.00	0.0000	1.9010

Tabla 4. Pesos de las sales precursoras de níquel y cobre para la obtención de los catalizadores soportados sobre arcilla con un 10 % de contenido metálico.

Catalizador (Ni/(Ni+Cu))/alúmina	Fracción Molar	Peso (g) Ni(NO ₃) ₂	Peso(g) Cu(NO ₃) ₂
1	1.00	2.4773	0.0000
2	0.75	1.8203	0.5041
3	0.50	1.1895	0.9882
4	0.25	0.5832	1.4535
5	0.00	0.0000	1.9010

Tabla 5. Pesos de las sales precursoras de níquel y cobre para la obtención de los catalizadores soportados sobre alúmina con un 10 % de contenido metálico

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA SINTESIS DE CATALIZADORES



Figura 7. IMPREGNACIÓN DE NITRATO DE COBRE



Figura 8. IMPREGNACIÓN DE NITRATO DE NIQUEL

5.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras preparadas fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía de absorción atómica.

5.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El análisis cuantitativo para la obtención experimental del níquel y cobre en cada uno de los catalizadores preparados, se realizó por la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica.

Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Central de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla. El equipo utilizado fue un UNICAN ATOMIC ABSORCION, modelo 919.

Las condiciones del equipo para el análisis de níquel, fueron: Intensidad de lámpara 15 mA, longitud de onda 232 nm. y una llama acetileno-aire. Para el cobre se trabajó con una intensidad de lámpara de 15 mA, longitud de onda de 324.8 nm. y una llama acetileno-aire.

5.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación de las fases presentes en los catalizadores se realizó por difracción de rayos X.

El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un RIGAKU, modelo MINIFLEX.

Las condiciones de operación que se usaron fueron 30 Kv y 15 mA, con una velocidad de barrido de 2 grados / minuto y un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) de 30 a 120 grados. Como lámpara se usó un tubo de cobre.

La identificación de las fases se realizó con ayuda de las fichas JCPDS.

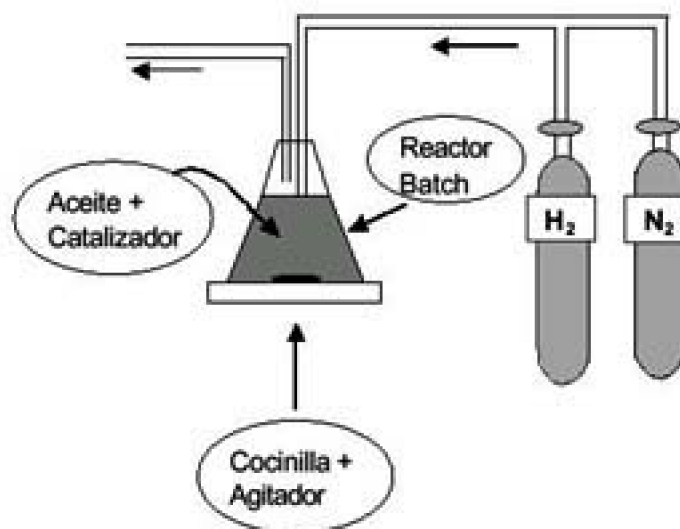
5.3. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD

Los análisis de actividad se realizaron en el laboratorio del grupo de investigación de catálisis y medio ambiente de la Facultad de Química e Ing. Química de la U.N.M.S.M.

La actividad de estos catalizadores se estudió mediante la reacción de hidrogenación del aceite de girasol. Se trabajó con 1 g. de catalizador y 200 g. de aceite de girasol en un reactor batch de 250 ml a una temperatura de 455 K, 500 r.p.m. y 200 ml/min de hidrógeno, durante 2 y 4 horas. La reacción de hidrógenación se llevó a cabo en una atmósfera libre de oxígeno, para lo cual se utilizó nitrógeno. Las medidas de actividad se determinaron por el Índice de Yodo, que reporta en forma indirecta el grado de insaturación de la muestra

- Hidrógeno, H_2 ; pureza 99 % de Praxair.
- Nitrógeno, N_2 ; pureza 99 % de Praxair.
- Información nutricional del aceite de girasol por cada 100 g:

Colesterol	0
Vitamina E	72 mg.
Poli-insaturados	58 g
Saturados	10
Hidratos de carbono	0



- 1 g. de catalizador
- 200 g. de aceite
- 200 mL. / min. de H_2
- 455 °K.

Figura 9. Esquema del sistema utilizado para el análisis de actividad de los catalizadores

6. RESULTADOS

6.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Los porcentajes en peso de níquel y cobre reportados por la técnica de absorción atómica para los catalizadores soportados en arcilla y alúmina se muestran en las tablas 6.1 y 6.2.

Catalizador (Ni-Cu)/arcilla	%Ni	%Cu
1	8.70	0.00
2	6.60	2.40
3	4.10	4.40
4	2.01	6.50
5	0.0	9.00

Tabla 6. Porcentajes de Ni y Cu en los catalizadores soportados sobre arcilla dado por absorción atómica

Catalizador (Ni-Cu)/alúmina	%Ni	%Cu
1	9.36	0.01
2	6.67	2.38
3	4.69	4.51
4	2.03	6.70
5	0.01	9.04

Tabla 7. Porcentajes de Ni y Cu en los catalizadores soportados sobre alúmina dado por absorción atómica

En las tablas 6.3 y 6.4 se comparan los valores teóricos y experimentales del contenido metálico en términos de fracción molar para los catalizadores soportados; observándose que los valores experimentales son similares a los valores nominales.

Catalizador (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	Fracción Molar Teórica	Fracción Molar Exp.
1	1.00	1.00
2	0.75	0.75
3	0.50	0.50
4	0.25	0.25
5	0.00	0.00

Tabla 8. Comparación de valores teóricos y experimentales en los catalizadores soportados sobre arcilla en términos de fracción molar

Catalizador (Ni/(Ni+Cu))/alúmina	Fracción Molar Teórica	Fracción Molar Exp.
1	1.00	1.00
2	0.75	0.75
3	0.50	0.53
4	0.25	0.25
5	0.00	0.00

Tabla 9. Comparación de valores teóricos y experimentales en los catalizadores soportados sobre alúmina en términos de fracción molar

6.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con esta técnica se confirmó la presencia de las fases CuO y NiO en los catalizadores

soportados.

En las figuras 6.1 y 6.2 se muestran los difractogramas de los soportes y de los catalizadores soportados en arcilla y alúmina respectivamente.

Se observa en los difractogramas de los catalizadores una disminución en la intensidad de los picos característicos de la fase CuO a medida que aumenta la fracción molar con respecto al níquel, desapareciendo en los difractogramas con fracción de 0.50 y 0.75. Con respecto a la fase NiO se observa lo contrario; un aumento de la intensidad de los picos a medida que aumenta la fracción molar con respecto al níquel.

En la fig. 6.1 se tienen los picos 2.52, 2.32, 1.87, y 1.51 Å² característicos de la fase CuO, los cuales aparecen en los difractogramas con fracción molar de 0.00 y 0.25. Es notoria también la presencia de la fase NiO por los picos 2.41, 2.09 y 1.48 en los difractogramas con fracción molar 1.00, 0.75 y 0.5 con respecto al níquel. El pico ubicado en 2.41 es el único que se observa en el difractograma con fracción molar de 0.25.

En la fig. 6.2 para los catalizadores soportados en alúmina, se observan los mismos picos analizados en la fig. 6.1, lo que confirma la presencia de la fase NiO y CuO.

Para poder identificar en los difractogramas los picos correspondientes a las fases CuO y NiO se utilizó las fichas JCPDS (ver apéndice).

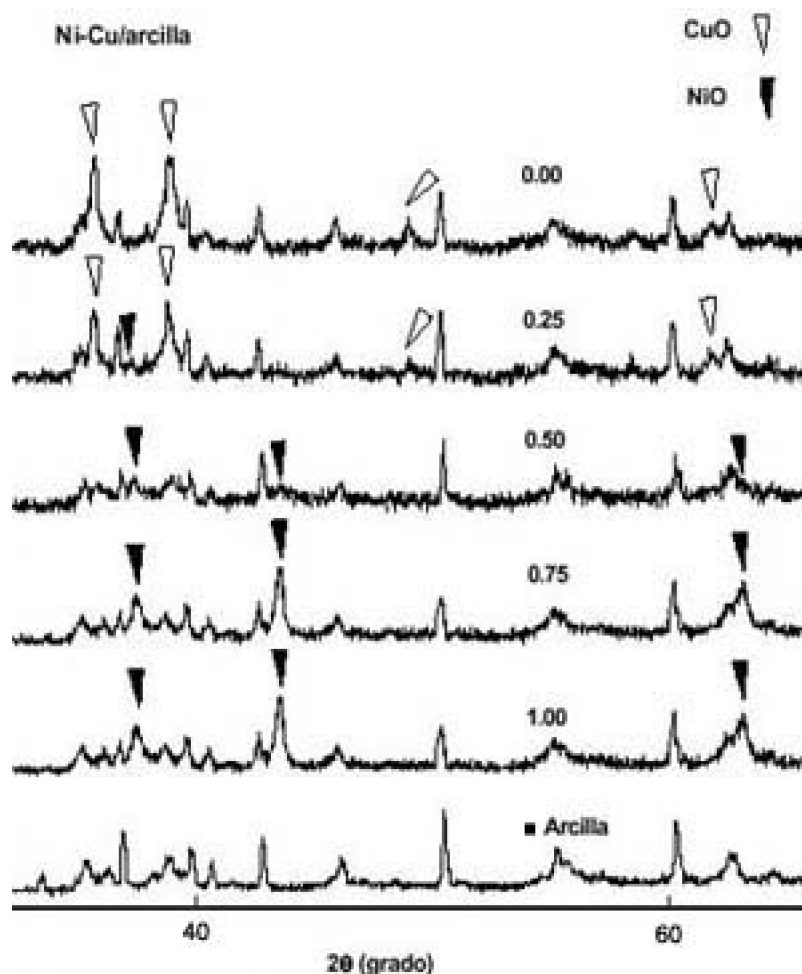


Figura 10. Difractogramas de arcilla y catalizadores soportados sobre arcilla con fracción molar entre 0 y 1 con respecto al níquel.

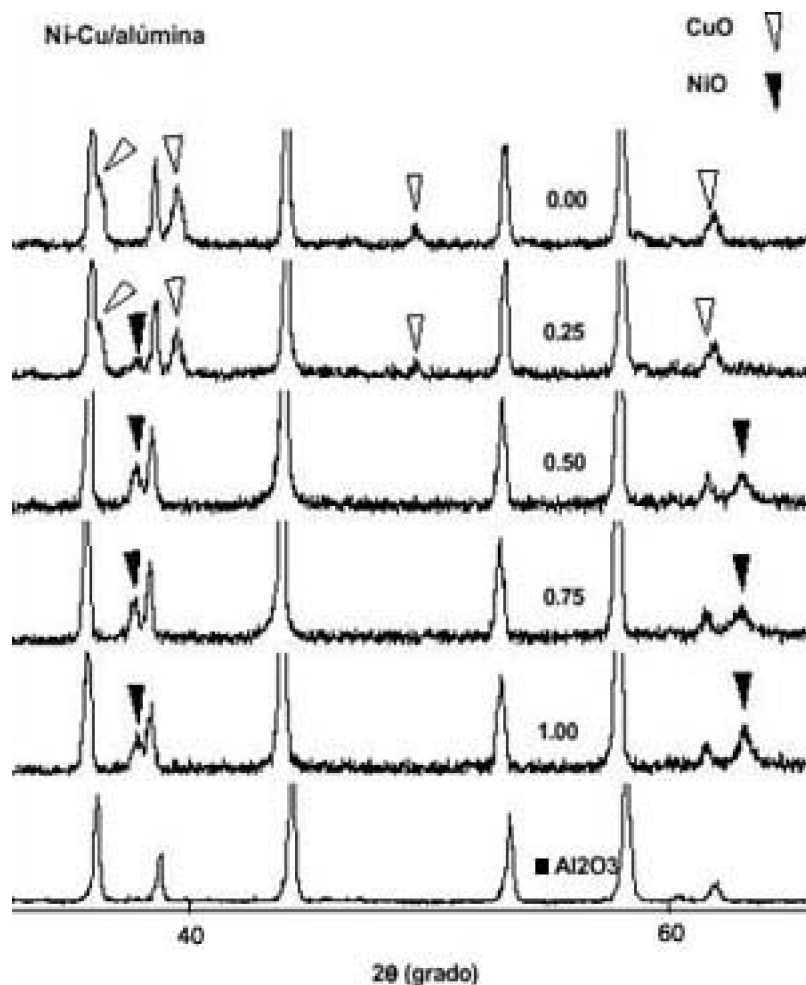


Figura 11. Difractogramas de α -alúmina y catalizadores soportados sobre α -alúmina con fracción molar entre 0 y 1 con respecto al níquel

6.3. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Los análisis de actividad de los catalizadores soportados en arcilla y alúmina en la hidrogenación del aceite de girasol, reportan los resultados mostrados en las tablas 6.6 y 6.7.

En las tablas 6.6 y 6.7 se muestra los resultados de Índice Yodo de las muestras a 2 y 4 horas de hidrogenación, para los catalizadores entre 0-1 de fracción molar con respecto al níquel, las mismas que fueron ploteadas en las figuras 6.3 y 6.4, en las que se observa como disminuye el índice de yodo conforme aumenta el tiempo de hidrogenación del aceite de girasol.

En la figura 6.3, se observa una disminución de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre arcilla conforme disminuye la fracción molar con respecto al níquel (0.5, 0.25 y 0.0). Efecto contrario se observa en la figura 6.4 para los catalizadores soportados sobre alúmina donde la actividad catalítica disminuye conforme aumenta la fracción molar con respecto al níquel (0.5, 0.75 y 1.0).

En la figura 6.5 y 6.6, se muestra la comparación de la actividad catalítica a 2 y 4 horas respectivamente para los catalizadores con soportes diferentes. Se observa una mejor actividad catalítica para el catalizador soportado sobre arcilla con una fracción molar de 0.75 con respecto al níquel y en los soportados sobre alúmina para el catalizador con una fracción molar de 0.25 con respecto al níquel.

MUESTRA	Índice Yodo
Aceite de Girasol	84.28

Tabla 10. Índice de yodo del aceite de girasol

Catalizador (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	Índice de Yodo 2 hrs.	Índice de Yodo 4hrs.
1.00	73.46	68.35
0.75	62.63	56.95
0.50	68.90	65.80
0.25	73.82	67.02
0.00	75.94	66.22

Tabla 11. Índice de yodo de muestras a 2 y 4 horas hidrogenación, para catalizadores soportados sobre arcilla

Catalizador (Ni/(Ni+Cu))/alúmina	Índice de Yodo. 2 hrs.	Índice de Yodo. 4hrs.
1.00	74.80	70.09
0.75	69.61	68.11
0.50	67.49	66.27
0.25	68.67	64.94
0.00	69.96	69.61

Tabla 12. Índice de yodo de muestras a 2 y 4 horas de hidrogenación, para catalizadores soportados sobre α alúmina

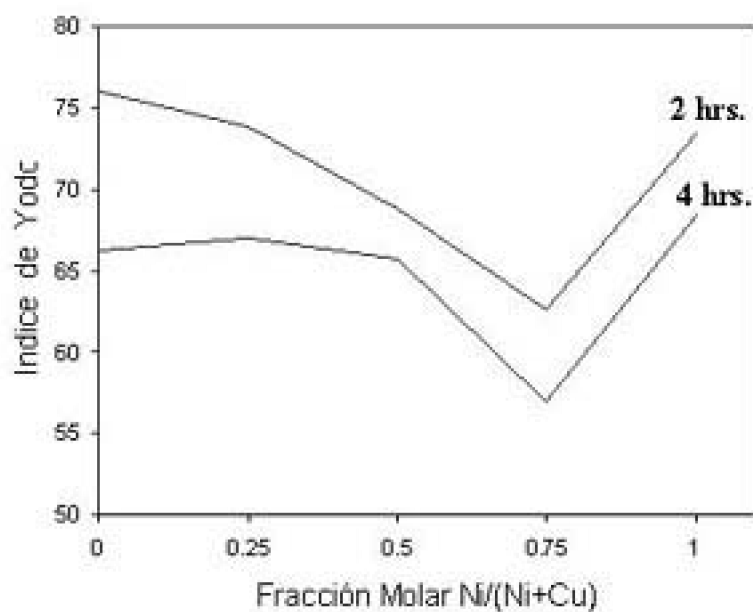


Figura 12. Actividad de catalizadores soportados sobre arcilla a 2 y 4 horas de hidrogenación

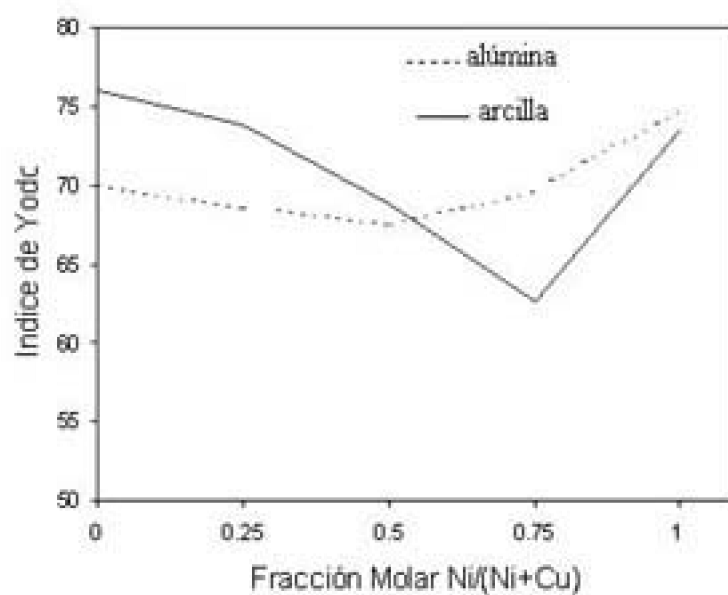


Figura 14. Actividad catalítica del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina a 2 horas de hidrogenación

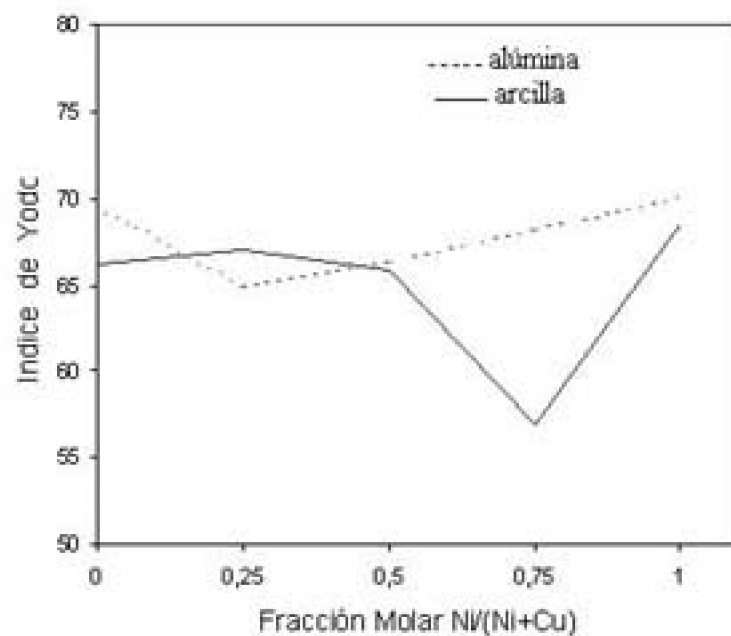


Figura 15. Actividad catalítica del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina a 4 horas de hidrogenación

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados reportados para los catalizadores por la técnica de Absorción Atómica indica que los contenidos metálicos de las muestras preparadas son similares a los valores nominales, lo que confirmara que el método de preparación empleado es el adecuado. Los errores son menores, en todos los casos, al 1,5%.

La técnica de difracción de rayos X nos permite identificar las fases presentes en los catalizadores. Descontando las señales propias de los soportes, los difractogramas corroboran la presencia de las fases: óxido de níquel y óxido de cobre esperadas. Sin embargo no se descarta la presencia de una fase de un óxido mixto de Níquel y Cobre, cuyos picos característicos no se aprecian con claridad.

La presencia de este óxido mixto podría explicar la desaparición del pico característico de la fase de óxido de cobre en los catalizadores bimetálicos con 0,50 y 0,75 de Níquel en ambas series, arcilla y alúmina, la cual se esperaba y que no pudo ser identificada por la técnica de difracción de rayos X, debido probablemente a la formación de esta fase mixta que evitaría la formación del óxido de cobre o también debido a la formación de cristales pequeños de cualquiera de ellas, óxido de cobre u óxido mixto que no serían ya detectables por esta técnica.

Los resultados de actividad muestran que, a menor tiempo de reacción, los catalizadores soportados sobre alúmina tienen, en su mayoría, un mejor comportamiento que lo soportados sobre arcilla, lo que atribuimos a una reducción incompleta de los óxidos para formar los centros activos, ya que la reducción de los óxidos metálicos se realiza *in situ*, durante las medidas de actividad, es decir, es más fácil reducir sobre

alúmina que sobre arcilla. Esta facilidad o no del proceso de reducción, ya ha sido mencionado por Bartholomew and Panell [21] que la atribuyeron a la interacción de los óxidos con los diferentes soportes.

A mayor tiempo de reacción, los catalizadores soportados sobre arcilla presentan, en la mayoría de ellos, una mayor actividad que los soportados sobre alúmina, tal como se muestra en la figura 6.6. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Garrido [15] en un estudio que realizó en la hidrogenación de aceites sobre diversos soportes y los de Daza [10] que hidrogenó aceite de girasol con níquel sobre arcillas naturales.

La razón principal es que las características fisicoquímicas del soporte juegan un rol en la actividad, en este caso, se propone que la acidez Lewis es la razón ya que la adsorción de enlaces insaturados parece ser el requerimiento para la hidrogenación del doble enlace [9,10]. En otras palabras, si bien la hidrogenación se realiza sobre los átomos metálicos, para la hidrogenación de ácidos grasos poliinsaturados la influencia de los centros ácidos de Lewis es de gran importancia ya que ellos absorberían estas moléculas en sus enlaces insaturados, esto explicaría en forma general la mayor actividad de los catalizadores soportados sobre arcilla frente a los soportados sobre alúmina, ya que el carácter ácido del primero es mayor que en la alúmina.

En los catalizadores soportados sobre arcilla, el catalizador monometálico de cobre (con 0.00 de Níquel) presenta una mayor actividad que el que contiene sólo Níquel como metal activo lo que se debería a una mayor facilidad de reducción del cobre que del níquel, es decir este último requiere una mayor temperatura de reducción. La temperatura de reducción del níquel se encuentra entre los 450 K y 1000 K, tal como se menciona en los trabajos de A. López Agudo, M. Montes y Richardson [22-24], sin embargo éste puede reducirse lentamente a temperaturas inferiores. Una de las razones de estudiar los catalizadores sin reducir y medido a dos y cuatro horas fue la de estudiar indirectamente la reducibilidad de los óxidos metálicos.

Es de destacar que entre los catalizadores de la serie, el de mayor actividad es el catalizador bimetálico con fracción molar de 0,75 de Níquel, lo que atribuimos a un efecto promotor del Cobre sobre el Níquel. Este resultado concuerda con el trabajo realizado por T.Linares [14] quien en el estudio de catalizadores óxidos de Ag-Fe soportados en SiO_2 , observó un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% molar de Fe, en la reacción de hidrogenación de dextrosa a sorbitol, explicando este comportamiento por la propiedad que poseen los metales del grupo IB en la disminución de la temperatura de reducción del agente activo. Otros autores como Pinna [13], también hacen mención sobre este efecto y lo atribuyen además a la formación de fases óxidos mixtos no detectables en DRX pero observadas indirectamente en experimentos de Reducción a Temperatura Programada. Este efecto que facilita la reducción compite contra la interacción del soporte arcilla con el metal que la dificulta. En todo caso, es mayor el efecto promotor.

La disminución de la actividad catalítica en los otros catalizadores soportados sobre arcilla (Fig. 6.3) con fracción molar de 0.0, 0.25 y 0.50 de Níquel tiene concordancia con lo reportado por Pinna [13], el cuál informa como resultado general, que la actividad catalítica del grupo VIII B decrece a medida que se incrementa la concentración del metal del grupo IB.

La actividad de los catalizadores soportados en alúmina muestran que existe un pequeño efecto sinérgico en los catalizadores mixtos que se acentúa ligeramente en los catalizadores con mayor contenido de cobre. Una comparación entre las medidas de actividad a 2 y 4 horas no muestran una diferencia tan marcada como en los catalizadores de arcilla, salvo en el catalizador monometálico de níquel, lo que se debería a una mayor reducción en el tiempo o a la mayor actividad de este metal.

Una comparación de las dos series a un tiempo de reacción de dos horas se observa en la fig. 6.5, la cual muestra una mayor actividad en los catalizadores soportados sobre alúmina con respecto a los de arcilla en las fracciones molares de 0.0, 0.25 y 0.50, lo cual explicamos que se debería a la menor interacción de los metales con la alúmina [21].

A tiempos mayores de reacción, se espera que los catalizadores estén mejor reducidos y es ahí donde se aprecia la mejor actividad del catalizador 0,75 Níquel sobre arcilla, en donde el efecto promotor del cobre sobre el níquel y el efecto de la acidez de la arcilla en la adsorción de las moléculas de aceite insaturadas se muestran como las razones que hacen de este catalizador el mejor de este estudio. Cabe resaltar que los resultados son bastante halagüeños, desde que estos se realizaron a presión atmosférica y con catalizadores que no fueron reducidos al inicio.

8. CONCLUSIONES

El método utilizado para la preparación de los catalizadores soportados es el adecuado, ya que los valores nominales son parecidos a los reportados por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

Mediante el análisis de Difracción de Rayos X se confirma la presencia de las fases óxido de cobre, óxido de níquel y se presume la presencia de un óxido mixto en los catalizadores.

Los catalizadores del sistema Ni-Cu soportados sobre arcilla y alúmina son activos en la reacción de hidrogenación de los triglicéridos del aceite de girasol.

Se determinó que el tipo de soporte influye en el rendimiento del catalizador, siendo a tiempos mayores más activos los catalizadores soportados sobre arcilla.

El grado de reducción de los metales se ve influenciado por la presencia de los soportes y de los promotores.

Se determinó que el catalizador Ni-Cu/arcilla con una fracción molar 0.75 es más activo entre todos los preparados presentando una disminución del índice de Yodo de 56.95.

9. RECOMENDACIONES

Estudiar catalizadores de la misma composición del sistema metálico que dio mayor actividad (0,75 fracción molar) soportados sobre arcillas de diferentes lugares del país, determinando su comportamiento en reacción de acuerdo a la composición y lugar de origen del soporte.

Estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores del mismo sistema, reducidos antes de reacción, en la hidrogenación de los triglicéridos del aceite de girasol.

Un estudio de Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores de sistema Ni-Cu soportados sobre arcilla y alúmina nos daría información de cómo es afectada la temperatura de reducción del níquel y cobre conforme se varía la proporción de estos metales.

10. BIBLIOGRAFÍA

- H. B. W. Patterson, Hydrogenation of Fats and Oils, Applied Science publishers, London, (1983). p. 6.
- R. R. Allen, J. Am. Oil Chem. Soc., **55**, (1978) 792.
- J. W. E. Coenen, Catalytic Hydrogenation of Fatty Oils, Ind. Eng. Chem. Fundam., **25**, (1986) 43.
- J. W. E. Coenen, Hydrogenation of Edible Oils, J. of Am. Oil. Chem. Soc., **53**, (1976) 382.
- W. E. Coenen y B. G. Linsen, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic Press: Nueva York, (1970) 472.
- S. Mendioroz y V. Muñoz, Effect of the Method of Preparation on the Activity of Nickel-Kieselgurh Catalyst for Vegetable Oil Hydrogenation, Appl. Catal. **66**, (1990) 73.
- A. Corma, A. Mifsud y P. Pérez, J. Ind. Eng. Chem. Res., **27**, (1988) 2044.
- M. L. Occelli, Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev. **22**, (1983) 553.
- J. A. Anderson, M. T. Rodrigo, L. Daza, and S. Mendioroz, Influence of the Support in the Selectivity of Ni/Clay Catalysts for Vegetable Oil Hydrogenation, Langmuir, **9**, (1993) 2485 - 2490.
- 10..M. T. Rodrigo, L. Daza and S. Mendioroz, Nickel supported on natural silicates. Activity and selectivity in sunflower seed oil hydrogenation, Applied Catalysis A:

- General, **88**, (1992) 101 – 114.
- C. Gonzáles, J. L. Gutiérrez - Ortiz y J. R. Gonzáles - Velasco, Hydrogenation catalítica de aceites vegetales, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de País Vasco/EHU, Alimentación, Equipos y Tecnología, Junio (1997) 55 - 59.
- V. I. Saychenko, I. A. Makaryan, Palladium Catalyst for the Production of Pure Magarine, Platinum Metals Review 1999, **43**: 2: 74 - 82.
- F. Pinna et al, J. Catal. **150**, (1994) 356-367.
- T. Linares, E. Hermosa, A. Garrido, Actas XVI Simposium Iberoamericano de Catálisis, Colombia, Agosto 1998.
- A. Garrido, T. Linares, N. Ale y J. Saavedra, Síntesis de Catalizadores Ni/soporte y su Aplicación en el Proceso de Hidrogenación de aceites, Rev. Per. Quim. e Ing Quim., Vol. 2, N 2. (1999) 97-100.
- O V. Krylov, Catalysis by nonmetals. Rules for Catalysis Selection. Academic Press. New York (1970) 202-205.
- G. Picasso, Tesis para optar el grado de maestro en Ciencias, mención: Química, U. N. I., (1999) p. 8.
- J. Hubeey, E. Kelter y R. Kelter, Química Inorgánica "Principios de Estructura y Reactividad, Editorial Mexico, 4ta edición, (1997) 792.
- I. Horiuti. and M. Polanyi., Trans. Faraday Soc., 30, (1934) 1164.
- J Chatt. and L. A Duncanson., J. Chem. Soc., (1953) 2939.
- C. H. Bartholomew and R. B. Pannel, The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption on Alumina and Silica Supported Niquel, Journal of Catalysis, **65**, (1980) 390 – 401.
- Rafael López Cordero, Antonio López Agudo*, Influencia de la temperatura de calcinación sobre la distribución de especies en catalizadores Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃, Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Colombia 1998.
- A. Aguinaga, J. C. de la Cal, J. M. Asúa and M. Montes*, Effect of the Preparation on the Activity and Selectivity of Supported Nickel Catalysts, Applied Catalysis, **51**, (1989) 1 – 11.
- James T. Richardson and Regis J. Dubus, Preparation Variables in Nickel Catalysts, Journal of Catalysis, **54**, (1978) 207 – 218.